

Docket No.: 56937-082

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :
: Takuma ASARI, et al. :
Serial No.: : Group Art Unit:
: Filed: July 21, 2003 : Examiner:
: For: ENERGY ACCUMULATING DEVICE AND ITS FABRICATION METHOD

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant hereby claims the priority of:

Japanese Patent Application No. 2002-219455, filed July 29, 2002,

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:km
Facsimile: (202) 756-8087
Date: July 21, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Takuma Asari, et al
July 21, 2003

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-219455

[ST.10/C]:

[JP 2002-219455]

出 願 人

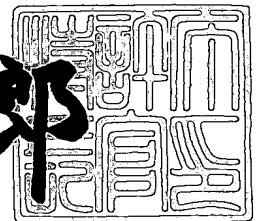
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3026878

【書類名】 特許願

【整理番号】 2022040192

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 2/26

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 浅利 琢磨

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 野本 進

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086737

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 和秀

【電話番号】 06-6376-0857

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007401

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9305280

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エネルギー蓄積デバイス及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の電極と、前記一対の電極の間に介在されたセパレータと、前記一対の電極と一対の集電体との間にそれぞれ設けられる導電層と、電解液とを備えるエネルギー蓄積デバイスにおいて、

前記一対の各電極に個別的に対応する前記導電層の少なくとも一方の導電層は、少なくとも一方向に長い非球状の導電性物質を含むことを特徴とするエネルギー蓄積デバイス。

【請求項 2】 前記少なくとも一方向に長い非球状の前記導電性物質が、鱗状黒鉛である請求項 1 記載のエネルギー蓄積デバイス。

【請求項 3】 前記導電層には、前記一方向を、前記集電体の接触面に沿わせたものが、前記接触面に沿わせないものに比べて、多く含まれている請求項 1 または 2 記載のエネルギー蓄積デバイス。

【請求項 4】 一対の電極と、前記一対の電極の間に介在されたセパレータと、前記一対の電極と一対の集電体との間にそれぞれ設けられる導電層と、電解液とを備えるエネルギー蓄積デバイスの製造方法において、
少なくとも一方向に長い非球状の導電性物質をバインダー及び溶媒とともに混練して導電層用ペーストを作製する工程と、
得られた導電層用ペーストを集電体上に塗布する工程と、
得られたペースト塗布層を乾燥させる工程と、
乾燥された導電層上に電極を電氣的に接続する工程
を含むことを特徴とするエネルギー蓄積デバイスの製造方法。

【請求項 5】 一対の電極と、前記一対の電極の間に介在されたセパレータと、前記一対の電極と一対の集電体との間にそれぞれ設けられる導電層と、電解液とを備えるエネルギー蓄積デバイスの製造方法において、
少なくとも一方向に長い非球状の導電性物質をバインダー及び溶媒とともに混練して導電層用ペーストを作製する工程と、
得られた導電層用ペーストを集電体上に塗布する工程と、

得られたペースト塗布層を乾燥させずに電極を付着させる工程と、
電極と集電体とを導電層用ペーストを介して一体化したものを乾燥させる工程
を含むことを特徴とするエネルギー蓄積デバイスの製造方法。

【請求項 6】 前記少なくとも一方向に長い非球状の前記導電性物質が、鱗状
黒鉛である請求項 4 または 5 記載のエネルギー蓄積デバイスの製造方法。

【請求項 7】 前記導電層に、前記一方向を、前記集電体の接触面に沿わせたも
のが、前記接触面に沿わせないものに比べて、多く含まれるように制御する工程
を含む請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載のエネルギー蓄積デバイスの製造方法。

【請求項 8】 前記制御する工程が、得られた導電層用ペーストを集電体上に
塗布する前記工程において、前記導電層用ペーストを集電体上にスピンコートす
るものである請求項 7 記載のエネルギー蓄積デバイスの製造方法。

【請求項 9】 前記制御する工程が、得られたペースト塗布層を乾燥させずに
電極を付着させる前記工程において、前記ペースト塗布層を乾燥させずに電極を
のせた後、圧着させるものである請求項 7 記載のエネルギー蓄積デバイスの製造
方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、電池や電気化学キャパシタなどのエネルギー蓄積デバイス及びその製
造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、エネルギー蓄積デバイスとして代表的なものに、電気化学キャパシタ
、及び電池があり、それぞれの特徴を生かした市場において既に使用されている
。

【0003】

電気化学キャパシタは、さらに、活性炭を分極性電極として用い、活性炭細孔
表面と電解液との界面に形成される電気二重層のみを利用した電気二重層キャパ
シタや、硝酸ルテニウムなど連続的に価数が増加する遷移金属酸化物や、ドーピ

ング可能な導電性高分子を用いたレドックスキャパシタなどがある。

【 0 0 0 4 】

また、電池は、活物質のインターカーレーションや化学反応を利用し、充放電可能な二次電池、または、基本的に1度放電してしまえば再充電不可能な一次電池に大別される。

【 0 0 0 5 】

このような種々のエネルギー蓄積デバイス全てに共通する最も基本的な構成は、その原理上エネルギーを放出可能な活物質を主に含む電極であるが、電極に蓄積されたエネルギーを外部に取り出すため、電極と電氣的に接続し、電子伝導性を持つ集電体をさらに必要とする。集電体は、活物質のエネルギーを高効率で伝播する必要があるため、一般的にアルミニウム、銅、ステンレスなど非常に抵抗の低い金属材料を用いるが、硫酸水溶液など金属腐食性を持つ電解液を使用する場合には、導電性を付与したゴム系材料などを用いる場合がある。

【 0 0 0 6 】

近年、エネルギー蓄積デバイスの用途が大きく広がるに従い、より低抵抗、大電流放電可能、低温特性に優れた特性が要求されるようになってきている。これらの要求は、まずエネルギー蓄積デバイスの中で原理的に最も抵抗の低い電気二重層キャパシタに対して行われ、電極と集電体との接合面に炭素系導電層を設けることによって実現された。電気二重層キャパシタにおいては、電極中の電子抵抗が他の二次電池と比較して低いため、電極と集電体間の接触抵抗がデバイスの抵抗に対して無視できないほどの割合を占めていたからである。この手段は、さらに洗練され、特開平6-84699では、前記炭素系導電層を、電極に用いられる活性炭粒径より大きな導電材料と小さな導電材料とを混ぜたもので構成することにより、接触点数を増やして電極との接触抵抗を減少させる方法なども提案されている。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

近年、エネルギー蓄積デバイスの用途がポータブル機器に適用されるに伴い、以下の2つの要求が新たに発生した。

【 0 0 0 8 】

即ち、その第1は、機器が小型化するに従いエネルギー蓄積デバイスの占める割合が大きくなり、従来よりもはるかに重量、または体積あたりに貯蔵できるエネルギー量、即ちエネルギー密度を上昇させてエネルギー蓄積デバイスを同特性で小型化する必要が生じたこと、また、第2は、高集積化に伴いエネルギー蓄積デバイスが交換を前提とした設計から基板等を実装する必要が生じたことである。

【 0 0 0 9 】

第1のエネルギー密度上昇の要求に対しては、使用する材料、プロセスの開発により必要とする耐電圧を高める、すなわち、高耐圧化することで、また、第2の実装の要求に対しては、リフロー可能な高耐熱化を実現することで対応することが試みられてきた。

【 0 0 1 0 】

しかし、これら2つの対応策によって、エネルギー蓄積デバイス、特に、上述の電気二重層キャパシタにおいては、これまでの仕様では表面化しなかった新たな課題が発生した。それはリフロー、即ち数秒から数十秒とはいえ数百度というこれまで想定していなかった高温に暴露されることによる内部抵抗の上昇、及び高耐圧で長時間使用する際の内部抵抗の急速な上昇である。

【 0 0 1 1 】

これら内部抵抗の上昇は、我々の様々な検討結果により、電極と集電体との接触抵抗が大きな割合を占めることが明らかになってきたが、既に公知である電極と集電体の接合面との間に、球状黒鉛などの炭素系導電層を設けることを試みたが、本質的な解決には至らなかった。

【 0 0 1 2 】

本発明は、上述の点に鑑みて為されたものであって、内部抵抗の上昇を抑制したエネルギー蓄積デバイスおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明では、上述の目的を達成するために次のように構成している。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明のエネルギー蓄積デバイスは、一对の電極と、前記一对の電極の間に介在されたセパレータと、前記一对の電極と一对の集電体との間にそれぞれ設けられる導電層と、電解液とを備えるエネルギー蓄積デバイスにおいて、前記一对の各電極に個別的に対応する前記導電層の少なくとも一方の導電層は、少なくとも一方向に長い非球状の導電性物質を含むものである。

【 0 0 1 5 】

ここで、少なくとも一方向に長い非球状とは、少なくとも一方向に長い球でない形状をいい、例えば、鱗状、楕円球状(フットボール状)、長ナス状、どんぐり状、矩形板状などの種々の形状を含むものであり、扁平した非球状であってもよく、また、複数方向に長い形状であってもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明によると、一对の電極と一对の集電体との間の導電層の少なくとも一方の導電層は、少なくとも一方向に長い非球状の導電性物質を含んでいるので、球状の導電性物質に比べて、導電性物質相互間、導電性物質と集電体との間、および／または、導電性物質と電極との間の接触面積が増大し、内部抵抗を減少させることができる。

【 0 0 1 7 】

また、リフロー時の高温暴露時、あるいは、高耐圧で長時間使用する際において、たとえ内部に密閉された電解液と導電層との間で化学反応が生じたとしても、球状の導電性物質のように、反応生成物が球状の導電性物質の周囲にほぼ均等に生成するのではなく、非球状の導電性物質では、一方向に長く延びた端部から生成するので、球状の導電性物質に比べて、反応生成物が付着する領域が少なくなり、導電性物質同士の接合強度が高まることになる。

【 0 0 1 8 】

本発明の好ましい実施態様においては、前記少なくとも一方向に長い非球状の前記導電性物質が、鱗状黒鉛である。

【 0 0 1 9 】

本発明によると、一对の電極と一对の集電体との間の導電層の少なくとも一方

の導電層は、鱗状黒鉛を含んでいるので、球状黒鉛に比べて、黒鉛粒子相互間、黒鉛粒子と集電体との間、および／または、黒鉛粒子と電極との間の接触面積が増大し、内部抵抗を減少させることができる。

【 0 0 2 0 】

また、リフロー時の高温暴露時、あるいは、高耐圧で長時間使用する際において、たとえ内部に密閉された電解液と導電層との間で化学反応が生じたとしても、球状黒鉛のように、反応生成物が球状黒鉛の周囲にほぼ均等に生成するのではなく、鱗状黒鉛では、一方向に長く延びた端部から生成するので、球状黒鉛に比べて、反応生成物が付着する領域が少なくなり、鱗状黒鉛同士の接合強度が高まることになる。

【 0 0 2 1 】

本発明の一実施態様においては、前記導電層には、前記一方向を、前記集電体の接触面に沿わせたものが、前記接触面に沿わせないものに比べて、多く含まれている。

【 0 0 2 2 】

本発明によると、導電層には、長く延びている一方向を、集電体の接触面に沿わせたものが、沿わせないものに比べて、多く含まれているので、導電性物質相互間、導電性物質と集電体との間、および／または、導電性物質と電極との間の接触面積が増大して内部抵抗を減少させることができる。

【 0 0 2 3 】

また、本発明のエネルギー蓄積デバイスの製造方法は、一対の電極と、前記一対の電極の間に介在されたセパレータと、前記一対の電極と一対の集電体との間にそれぞれ設けられる導電層と、電解液とを備えるエネルギー蓄積デバイスの製造方法において、少なくとも一方向に長い非球状の導電性物質をバインダー及び溶媒とともに混練して導電層用ペーストを作製する工程と、得られた導電層用ペーストを集電体上に塗布する工程と、得られたペースト塗布層を乾燥させる工程と、乾燥された導電層上に電極を電氣的に接続する工程を含むものである。

【 0 0 2 4 】

本発明によると、導電層に、少なくとも一方向に長い非球状の導電性物質を含

み、内部抵抗を抑制するとともに、接合強度を高めたエネルギー蓄積デバイスを得ることができる。

【 0 0 2 5 】

また、本発明のエネルギー蓄積デバイスの製造方法は、一対の電極と、前記一対の電極の間に介在されたセパレータと、前記一対の電極と一対の集電体との間にそれぞれ設けられる導電層と、電解液とを備えるエネルギー蓄積デバイスの製造方法において、少なくとも一方向に長い非球状の導電性物質をバインダー及び溶媒とともに混練して導電層用ペーストを作製する工程と、得られた導電層用ペーストを集電体上に塗布する工程と、得られたペースト塗布層を乾燥させずに電極を付着させる工程と、電極と集電体とを導電層用ペーストを介して一体化したものを乾燥させる工程を含むものである。

【 0 0 2 6 】

本発明によると、導電層に、少なくとも一方向に長い非球状の導電性物質を含み、内部抵抗を抑制するとともに、接合強度を高めたエネルギー蓄積デバイスを得ることができる。しかも、ペースト塗布層を乾燥させずに電極を付着させ、電極と集電体とを導電層用ペーストを介して一体化したものを乾燥させるので、内部抵抗を一層抑制できるとともに、接合強度を高めることができる。

【 0 0 2 7 】

本発明の好ましい実施態様においては、前記少なくとも一方向に長い非球状の前記導電性物質が、鱗状黒鉛である。

【 0 0 2 8 】

本発明によると、導電層に、鱗状黒鉛を含み、内部抵抗を抑制するとともに、接合強度を高めたエネルギー蓄積デバイスを得ることができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の一実施態様においては、前記導電層に、前記一方向を、前記集電体の接触面に沿わせたものが、前記接触面に沿わせないものに比べて、多く含まれるように制御する工程を含むものである。

【 0 0 3 0 】

本発明によると、導電層には、長く延びている一方向を、集電体の接触面に沿

わせたものが、沿わせないものに比べて、多く含まれているので、導電性物質相互間、導電性物質と集電体との間、および／または、導電性物質と電極との間の接触面積が増大して内部抵抗を減少させたエネルギー蓄積デバイスを得ることができる。

【 0 0 3 1 】

本発明の一実施態様においては、前記制御する工程が、導電層用ペーストを集電体上にスピコートする工程であり、あるいは、ペースト塗布層を乾燥させずに電極をのせた後、圧着させる工程である。

【 0 0 3 2 】

本発明によれば、接触面積を増大させて内部抵抗を抑制したエネルギー蓄積デバイスを得ることができる。

【 0 0 3 3 】

【発明の実施の形態】

以下、図面によって本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【 0 0 3 4 】

（実施の形態 1）

図 1 は、本発明に係るエネルギー蓄積デバイスとしてのコイン型電気二重層キャパシタの断面図である。

【 0 0 3 5 】

この実施の形態のコイン型のエネルギー蓄積デバイス 1 は、一対の分極性の電極 4、5 と、前記一対の電極 4、5 の間に介在されたセパレータ 3 と、電極 4、5 それぞれに電氣的に接続された一対の集電体 2 a、2 b（それぞれ正極ケース、負極ケースを兼ねる）と、電解液（図示せず）を有している。なお、7 はガスケットである。

【 0 0 3 6 】

図 1 においては、集電体 2 a、2 b がケース 2 を兼ねているが、必要によっては異種金属を張り合わせたクラッド材を使用することができる。この場合には、電極側、すなわち内面側の金属のみが集電体としての機能を果たす。

【 0 0 3 7 】

電極 4, 5 は、一般に活物質、導電材、結合材より構成される。活物質は、要求されるエネルギー密度、耐電圧、出力密度、低温特性などから、種々の物質を用いることができる。例えば、充放電が可能であり、出力密度、低温特性が必要な場合には、電気二重層キャパシタとして機能させるため、活物質として活性炭を用いればよい。

【 0 0 3 8 】

また、充放電が可能であり、エネルギー密度が必要な場合には、リチウムイオン二次電池として機能させるため、正極はコバルト酸リチウムなどのリチウム酸化金属、負極はグラファイトなどを用いればよい。

【 0 0 3 9 】

1 回の放電でよい場合は、リチウムイオン一次電池として機能させるため、正極にリチウム酸化金属、負極に金属リチウムなどを選択することができる。

【 0 0 4 0 】

一方、電極に用いられる導電剤、及び結合材は、エネルギー蓄積デバイスの種類には原理的に依存せず、一般的には、導電材としてカーボンブラックが、結合材としてフッ素系樹脂、ゴム系樹脂などが用いられる。但し、導電剤、結合材、ともに使用する電圧範囲や、温度等により劣化しない材料を選択する必要がある。

【 0 0 4 1 】

セパレータ 3 も、同様にエネルギー蓄積デバイスの種類には原理的に依存しないが、特にリフロー対応が必要とされる場合には、耐熱性が要求される。耐熱性が不要でない場合には、ポリプロピレンなどが、耐熱性が必要な場合には、セルロース系のものを用いることができる。

【 0 0 4 2 】

集電体 2 a, 2 b は、アルミニウム、ステンレス等の金属を用いることができるが、それらのクラッド材であってもよい。

【 0 0 4 3 】

電解液は、エネルギー蓄積デバイスの種類によって、異なる材料を選ぶ必要がある。溶媒としては、使用電圧範囲によって電気化学的分解が起こらないよう、適切な電位窓を持ったものを選択する必要がある。一般的なプロピレンカーボネ

ート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、あるいはそれらの混合溶媒を用いることができるが、リフロー対応が必要な場合には、リフロー時に電解液が沸騰しないよう、スルフォランなどの高沸点溶媒を用いる必要がある。電解質としては、様々な公知の材料、例えば電気二重層キャパシタ用途としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、リチウムイオン二次電池用途としてはリチウムペンタフルオロフォスフェートなどを用いることができる。

【 0 0 4 4 】

この実施の形態では、内部抵抗を抑制するために、上述のエネルギー蓄積デバイスの一般的な構成に加えて、電極 4 と集電体 2 a の接合面、及び電極 5 と集電体 2 b の接合面の少なくとも一方、この実施の形態では両方に、鱗状黒鉛を含む炭素系導電層 6 が形成されている。

【 0 0 4 5 】

鱗状黒鉛とは、天然の黒鉛の一種で、結晶(粒子)が鱗片状である。この鱗状黒鉛の粒子のサイズは、例えば、平均粒径が $20\ \mu\text{m}$ で、平均厚さが $1\ \mu\text{m}$ である。

【 0 0 4 6 】

かかる鱗状黒鉛の粒子は、一方向(長手方向)に長い鱗片状であるので、従来の球状黒鉛に比べて、接触面積を増大して内部抵抗を減少させることができる。

【 0 0 4 7 】

すなわち、図 2 は、この実施の形態の炭素系導電層における初期状態での電子伝導経路の断面図であり、図 3 は、球状黒鉛を用いた従来例の炭素系導電層における初期状態での電子伝導経路の断面図である。図 3 の従来例は、図 1 に示されるエネルギー蓄積デバイスの一般的な構成を有している。

【 0 0 4 8 】

これらの図において、8 は鱗状黒鉛の粒子、8' は従来の球状黒鉛の粒子、9 は炭素系導電層用ペーストに含まれる樹脂をそれぞれ示している。

【 0 0 4 9 】

鱗状黒鉛の粒子 8 は、一方向に長い鱗片状であるので、炭素系導電層 6 におけ

る鱗状黒鉛の粒子 8 間、及び鱗状黒鉛の粒子 8 と集電体 2 a、2 b と間の接触面積が、従来の球状黒鉛の粒子 8' に比べて飛躍的に増大するため、初期状態での内部抵抗を減少させることができる。これは、図 2 の矢符 A で示される電子導電経路が、図 3 の従来例に比べて、広くなったためであると想定される。

【 0 0 5 0 】

図 4 は、この実施の形態の炭素系導電層における反応生成物付着後の電子伝導経路の断面図であり、図 5 は、球状黒鉛を用いた従来例の炭素系導電層における反応生成物付着後の電子伝導経路の断面図であり、上述の図 2、図 3 に対応するものである。これらの図において、1 0 は反応生成物を示している。

【 0 0 5 1 】

この実施の形態によれば、リフロー時の高温暴露時、あるいは、高耐圧で長時間使用する際において、たとえ内部に密閉された電解液と炭素系導電層 6 の間で化学反応が起こり、反応生成物 1 0 が生じたとしても、図 4 で示すように鱗状黒鉛の粒子 8 間、及び鱗状黒鉛の粒子 8 と集電体 2 a、2 b 間の接触面積が大きいために、矢符 A で示されるように電子伝導性が保たれ、内部抵抗上昇が抑制されるのみならず、反応生成物 1 0 は、鱗状黒鉛の粒子 8 の一方向の端部より選択的に付着するため、図 5 の従来例に比べて、電子導電経路上への付着そのものも抑制される。このように、鱗状黒鉛の粒子 8 では、従来の球状黒鉛の粒子 8' に比べて、反応生成物 1 0 の付着領域が少なくなるので、粒状黒鉛の粒子 8 間および鱗状黒鉛の粒子 8 と集電体 2 a、2 b 間の接合強度が高まることになり、応力によって剥がれたりするのを有効に防止することができる。

【 0 0 5 2 】

このように一方向に延びる鱗状黒鉛の粒子 8 が積層されて電子導電経路が構成されるので、炭素系導電層 6 の鱗状黒鉛の前記一方向が、集電体 2 a、2 b の接触面に沿うものが、沿わないものに比べて多い方が、接触面積を増大させて内部抵抗を減少させる上で好ましい。

【 0 0 5 3 】

次に、この実施の形態のエネルギー蓄積デバイス 1 の製造方法について説明する。

【 0 0 5 4 】

上述のように、鱗状黒鉛粒子の前記一方向、すなわち、長手方向が、集電体 2 a, 2 b の接触面に沿うものの方が多く含まれているのが好ましく、そのための製造方法としては、様々なものがあるが、鱗状黒鉛同士及び集電体との結合力を保持するための結合材を含ませる必要があることから、鱗状黒鉛の粒子 8 をバインダー及び溶媒とともに混練した炭素系導電層用ペーストを用いた製造プロセスが望ましい。ペーストを用いた製造プロセスにおいては、最終的に溶媒を乾燥させるため、その際に鱗状黒鉛が塗布面に対して平行に配向しながら乾燥してゆくからである。

【 0 0 5 5 】

そこで、この実施の形態の製造方法は、鱗状黒鉛をバインダー及び溶媒とともに混練して炭素系導電層用ペーストを作製し、得られた炭素系導電層用ペーストを集電体上に塗布し、得られたペースト塗布層を乾燥させ、乾燥された炭素系導電層上に電極を電氣的に接続するものであり、また、この実施の形態の他の製造方法は、炭素系導電層用ペーストを集電体上に塗布した後、ペースト塗布層を乾燥させずに電極を付着させ、電極と集電体とを炭素系導電層用ペーストを介して一体化したものを乾燥させるものである。

【 0 0 5 6 】

ここで、炭素系導電層用ペーストに用いるバインダーとしては、ポリアミドイミド、エチレン-アクリル酸、ポリビニルブチラール、ウレタン、CMC(カルボキシメチルセルロース)、アクリル樹脂、アクリル・スチレン共重合体などが挙げられるが、これらは炭素粒子の特性に合わせて用いられ、また、乾燥温度と時間とに制限がなければ、その材料によらず特性に影響を与えない。

【 0 0 5 7 】

また、炭素系導電層用ペーストに用いる溶媒としては、水、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン、プロピレングリコール・モノメチルアセテートなどが挙げられるが、乾燥後にすべて揮発するため材料によって何ら特性に影響は与えない。

【 0 0 5 8 】

鱗状黒鉛の粒子の長手方向を、集電体の接触面に沿わせたものが、沿わせないものに比べて、多く含まれるように配向比率を上げるためには、さらに、以下の2つの方法を実施することが有効である。即ち、一つめの方法は、炭素系導電層用ペーストが濡れた状態で遠心力を発生させ配向させるものであり、もう一つの方法は、圧着させるものである。

【 0 0 5 9 】

一つめの方法においては、鱗状黒鉛をバインダー及び溶媒とともに混練して炭素系導電層用ペーストを作製した後に、得られたペーストを集電体上に塗布する際、集電体そのものを回転させる、即ちスピコートを実施する工程を入れることによって実現される。その後、ペースト塗布層を乾燥させ、乾燥された炭素系導電層上に電極を電氣的に接続させることにより、本発明のエネルギー蓄積デバイスを得るものである。

【 0 0 6 0 】

二つめの方法においては、鱗状黒鉛をバインダー及び溶媒とともに混練して炭素系導電層用ペーストを作製した後に、得られたペーストを集電体上に塗布し、得られたペースト塗布層を乾燥させずに電極を付着させ、さらには圧力をかける事によって実現される。その後、電極と集電体とが炭素系導電層用ペーストを介して一体化したものを乾燥させることにより、本発明のエネルギー蓄積デバイスを得るものである。

【 0 0 6 1 】

(実施の形態 2)

図 6 は、本発明の他の実施の形態に係るエネルギー蓄積デバイスとしての円筒型電気二重層キャパシタの一部切欠斜視図およびその部分拡大断面図である。

【 0 0 6 2 】

この実施の形態の円筒型のエネルギー蓄積デバイス 1 1 は、正極集電体 1 2 a 上に正電極 1 4 が塗布されたものと、負極集電体 1 2 b 上に負電極 1 5 が塗布されたものを、セパレータ 1 3 を間に挟んで捲回したものを、さらに電解液（図示せず）と共にケース 1 6 中に封入されたもので構成されている。また、正極集電体 1 2 a および負極集電体 1 2 b には、それぞれ正極リード 1 7 a と負極リード

17bとがそれぞれ接続され、両リード17a, 17bは封口体18を貫通してケース16外へと引き出される。

【0063】

正電極14、及び負電極15（以下電極という）は、一般に活物質、導電材、結合材より構成される。活物質は、実施の形態1と同様に選択することができる。電極に用いられる導電剤、及び結合材も同様であるが、電極は、実施の形態1のコイン型とは異なり、数10 μ mと薄いため、結合材には、カルボキシメチルセルロースなども使われる。もちろん、導電剤、結合材、ともに使用する電圧範囲や、温度等により劣化しない材料を選択する必要があることも同様である。

【0064】

セパレータ13も、実施の形態1と同様に選択することができるが、集電体12a, 12bは捲回する必要があるため、ある程度の柔軟性を持っていることが望ましく、一般にはアルミニウムや銅の箔が用いられる。

【0065】

電解液については、実施の形態1と同様に選択することができる。

【0066】

この実施の形態では、内部抵抗を抑制するために、上記エネルギー蓄積デバイスの一般的な構成に加えて、正電極14と正極集電体12aの接合面、及び負電極15と負極集電体12bの接合面の少なくとも一方、この実施の形態では両方に、上述の実施の形態1と同様に、鱗状黒鉛を含む炭素系導電層19a, 19bが形成されている。

【0067】

この実施の形態のエネルギー蓄積デバイスの製造方法は、上述の実施の形態1と同様に、鱗状黒鉛の粒子の長手方向が、集電体12a, 12bの接触面に沿うものが、沿わないものに比べて多く含まれるように、鱗状黒鉛の粒子をバインダー及び溶媒とともに混練して炭素系導電層用ペーストを用いた製造プロセスによって実現される。

【0068】

この炭素系導電層用ペーストに用いるバインダーおよび溶媒は、上述の実施の

形態 1 と同様である。

【 0 0 6 9 】

この実施の形態の円筒型のエネルギー蓄積デバイスにおける炭素系導電層を形成するプロセスとしては、コーターが使用できる。正極集電体 1 2 a、または負極集電体 1 2 b を、一定速度で移動させ、その上に上記炭素系導電層用ペーストをコーティングしつつ、次の工程で、ある条件で乾燥させる方法がある。この際に、ペーストの厚み、集電体の移動速度、乾燥温度などを制御すれば、鱗状黒鉛の粒子の長手方向を、集電体の接触面に沿わせたものが、沿わせないものに比べて、多く含むように制御可能である。

【 0 0 7 0 】

一般に、乾燥速度は遅いほうが配向比率は高くなる傾向にある。また、鱗状黒鉛の粒子の長手方向の配向比率が予め高くなるように制御した薄膜シートと集電体をラミネート印刷する方法も可能である。

【 0 0 7 1 】

この実施の形態のエネルギー蓄積デバイスでは、上述の実施の形態 1 と同様に、炭素系導電層 6 中における鱗状黒鉛粒子間、及び鱗状黒鉛粒子と集電体 2 a、2 b 間の接触面積が従来の球状黒鉛粒子に比べて飛躍的に増大するため、初期状態での内部抵抗を減少させることができる。

【 0 0 7 2 】

さらには、リフロー時の高温暴露時、あるいは高耐圧で長時間使用する際に、たとえ内部に密閉された電解液と炭素系導電層の間で化学反応がおり反応物が生成したとしても、鱗状黒鉛粒子間、及び鱗状黒鉛粒子と集電体間の接触面積が大きいために電子伝導性が保たれ内部抵抗上昇が抑制されるのみならず、反応物質は鱗状黒鉛粒子の端部より選択的に付着するため、電子導電経路上への付着そのものも抑制され、接合強度も高めることができる。

【 0 0 7 3 】

【実施例】

以下に具体的な実施例を用いて本発明を詳しく説明する。

【 0 0 7 4 】

先ず、上述の実施の形態 1 に対応する実施例 1，2 および比較例としての従来例 1 について説明する。

【0075】

(従来例 1)

球状黒鉛を 1.0wt% アクリル樹脂と 2.5wt% イソプロピルアルコール水溶液とで混合拡散した炭素系導電層用ペーストを作成し、集電体を兼ねたステンレスケースの内側に、それぞれ滴下して塗布を行った。その後、60℃ 恒温槽で大気中 10min の乾燥を行い、炭素系導電層が塗布されたステンレスケースを得た。

【0076】

次に、活性炭粒子（表面積 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $40\mu\text{m}$ ）、ケッチェンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを重量比で 7 : 2 : 1 の比率で混合し、錠剤整形機により円筒状とし、150℃ 雰囲気中で 12 時間放置し、水分を乾燥させ、電極体とした。これを前記ステンレスケースの上に、炭素系導電層上に正確に収まるように電極を保持し、セルロース系のセパレータを一对の電極間に介在させ、1.5M エチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートをスルフォランに溶解させた電解液を注液し、ポリフェニレンサルファイドのガスケットを介して油圧カシメを行うことで、電極と炭素系導電層とを電氣的に接続させて従来例 1 とした。

【0077】

(実施例 1)

鱗状黒鉛をエチレン-アクリル酸と水で混合拡散した炭素系導電層用ペーストを作成し、集電体を兼ねたステンレスケースの内側に滴下して、さらにスピンドルで塗布を行った。その後、60℃ 恒温槽で大気中 10min の乾燥を行い炭素系導電層が塗布されたステンレスケースを得た。炭素系導電層が塗布されたステンレスケース断面を SEM 観察することにより、鱗状黒鉛粒子の長手方向がステンレスケース面に沿う粒子は 81% であることがわかった。

【0078】

その後は、上述の従来例 1 と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して実施例 1 とした。

【0079】

(実施例 2)

鱗状黒鉛をポリアミドイミドと50wt%N-メチルピロリドンと50wt%プロピレングリコール・モノメチルアセテートで混合拡散した炭素系導電層用ペーストを作成し、集電体を兼ねたステンレスケースの内側に滴下してスピンコートで塗布を行った。その後、濡れた炭素系導電層上に正確に収まるように電極を保持し、340℃恒温槽で窒素中60minの乾燥を行い、炭素系導電層が塗布され電極と一体化したステンレスケースを得た。炭素系導電層が塗布されたステンレスケース断面をSEM観察することにより、鱗状黒鉛粒子の長手方向がステンレスケース面に沿う粒子は93%であることがわかった。

【0080】

その後は、従来例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して実施例2とした。

【0081】

上記のようにして作製された従来例1および実施例1, 2のコイン型電気二重層キャパシタについて、1kHzでのインピーダンスを、初期状態の時と、150℃予熱を2min、本加熱最大温度240℃を40secのリフロー後に30min冷却時間を置いた後の時と、3.3Vで500hrの60℃恒温負荷試験後の時に測定した。従来例1および実施例1, 2ともに、10サンプルについてインピーダンス測定を実施し、その結果の平均値を表1に示す。

【0082】

【表1】

	1kHzでのインピーダンス(Ω)		
	初期状態	リフロー後	60℃恒温負荷試験後
従来例1	39.4	53.9	3056.8
実施例1	39.2	50.7	1281.0
実施例2	36.0	43.0	850.1

【0083】

この表1から明らかなように、実施例1, 2は、従来例1に比べて、リフロー後および恒温負荷試験後のインピーダンスが格段に小さなものとなる。特に、ペ

ースト塗布層を乾燥させずに電極を付着させ、電極と集電体とを炭素系導電層用ペーストを介して一体化したものを乾燥させる実施例 2 は、初期状態でのインピーダンスも小さくできることがわかる。

【 0 0 8 4 】

次に、上述の実施の形態 2 に対応する実施例 3 および比較例としての従来例 2 について説明する。

【 0 0 8 5 】

(従来例 2)

球状黒鉛を 0.3wt% アクリル樹脂と 2.5wt% イソプロピルアルコール水溶液で混合拡散した炭素系導電層用ペーストを作成し、アルミニウムエッチド箔をペーストに数秒間浸漬してから引き上げ、60℃ 恒温槽で大気中 10min の乾燥を行い、炭素系導電層が塗布された集電体を得た。

【 0 0 8 6 】

一方、活性炭 10 g、アセチレンブラック 4 g をよくかき混ぜ、さらにメチルアルコール 40 cm³、水 100 cm³ を入れてさらにかき混ぜた。これをホモジナイザーで攪拌しながらカルボキシメチルセルロース 1.2 g を徐々に加え、活性炭スラリーを作製した。

【 0 0 8 7 】

次に、前記炭素系導電層が塗布された集電体箔を、活性炭スラリーに浸し、引き上げた後、常温で 30 分、105℃ で 1 時間乾燥させた。引き続き、このアルミ箔の一部を剥ぎ取って、ここにリードをカシメにより接続した。なお、アルミ箔のサイズ、及び電極層の厚さは、組みあがった電気二重層キャパシタの容量がおおよそ 1F になるように設計している。こうして得たリード付き活性炭電極 2 本を、その間にビスコースレーヨン製セパレータを介して円筒型に巻き付け、さらに 150℃ で約 24 時間乾燥させた後、電気二重層キャパシタ用電解液（1 mol/l のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートのプロピレンカーボネート溶液）に浸漬し、減圧下で含浸した。最後に、このコンデンサ素子を予めリード用の穴を開けたブチルゴム製の封口体に取り付け、アルミニウム製の円筒型ケースに封入し、電気二重層キャパシタを得た。

【0088】

(実施例3)

鱗状黒鉛をエチレン-アクリル酸と水で混合拡散した炭素系導電層用ペーストを作成し、アルミニウムエッチド箔をペーストに数秒間浸漬してから引き上げ、60℃恒温槽で大気中10minの乾燥を行い、炭素系導電層が塗布された集電体を得た。

【0089】

一方、活性炭10g、アセチレンブラック4gをよくかき混ぜ、さらにメチルアルコール40cm³、水100cm³を入れてさらにかき混ぜた。これをホモジナイザーで攪拌しながらカルボキシメチルセルロース1.2gを徐々に加え、活性炭スラリーを作製した。

【0090】

次に、前記炭素系導電層が塗布された集電体箔を、活性炭スラリーに浸し、引き上げた後、常温で30分、105℃で1時間乾燥させた。引き続き、このアルミ箔の一部を剥ぎ取って、ここにリードをカシメにより接続した。なお、アルミ箔のサイズ、及び電極層の厚さは、組みあがった電気二重層キャパシタの容量がおよそ1Fになるように設計している。こうして得たリード付き活性炭電極2本を、その間にビスコースレーヨン製セパレータを介して円筒型に巻き付け、さらに150℃で約24時間乾燥させた後、電気二重層キャパシタ用電解液（1mol/lのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーートのプロピレンカーボネート溶液）に浸漬し、減圧下で含浸した。最後に、このコンデンサ素子を予めリード用の穴を開けたブチルゴム製の封口体に取り付け、アルミニウム製の円筒型ケースに封入し、電気二重層キャパシタを得た。

【0091】

上記のように作製された従来例2および実施例3の円筒型電気二重層キャパシタについて1kHzでのインピーダンスを、初期状態の時と、3.0Vで500hrの60℃恒温負荷試験後の時に測定した。従来例2、実施例3ともに、10サンプルについてインピーダンス測定を実施し、その結果の平均値を表2に示す。

【0092】

【表 2】

	1kHzでのインピーダンス(Ω)	
	初期状態	60°C恒温負荷試験後
従来例2	1.2	2.7
実施例3	1.1	1.5

【0093】

この表2から明らかなように、実施例3は、従来例2に比べて、恒温負荷試験後のインピーダンスが格段に小さなものとなる。

【0094】

(その他の実施の形態)

本発明は、炭素系導電層に限らず、例えば、ブチルゴムに金属粒子を入れて導電層を構成してもよい。

【0095】

本発明の他の実施の形態として、炭素系導電層に含まれる導電性物質は、黒鉛に限らず、カーボンナノチューブなど他の炭素系の導電性物質であってもよい。

【0096】

上述の実施例では、電気二重層キャパシタに適用して説明したけれども、本発明は、電気二重層キャパシタに限らず、他の電気化学キャパシタや電池にも同様に適用できるのは勿論である。

【0097】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、電極と集電体との間の導電層は、少なくとも一方向に長い非球状の導電性物質、例えば、鱗状黒鉛を含んでいるので、従来の球状黒鉛に比べて、鱗状黒鉛粒子相互間、鱗状黒鉛粒子と集電体との間、および／または、鱗状黒鉛と電極との間の接触面積が増大し、内部抵抗を減少させることができるのと同時に、リフロー時の高温暴露時、あるいは、高耐圧で長時間使用する際の内部抵抗の上昇を抑制することができる。

【0098】

また、リフロー時の高温暴露時、あるいは、高耐圧で長時間使用する際におい

て、電解液と導電層との間で化学反応が生じたとしても、従来の球状黒鉛のように、反応生成物が球状黒鉛の周囲に生成付着するのではなく、鱗状黒鉛粒子の長手方向の端部に生成付着するので、球状黒鉛に比べて、反応生成物が生成付着する領域が少なくなり、内部抵抗の上昇を抑制できるとともに、接合強度を高めることができる。

【 0 0 9 9 】

このようにリフロー時および高耐圧使用時の内部抵抗の上昇を抑制できるので、エネルギー密度を高めて小型化を図ることができる一方、リフローが可能となって基板への実装を行なうことができるので、実用上、極めて有益なものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態に係るコイン型エネルギー蓄積デバイスの断面図である。

【図 2】

本発明の炭素系導電層における初期状態での電子伝導経路の断面図である。

【図 3】

従来の炭素系導電層における初期状態での電子伝導経路の断面図である。

【図 4】

本発明の炭素系導電層における反応生成物付着後の電子伝導経路の断面図である。

【図 5】

従来の炭素系導電層における反応生成物付着後の電子伝導経路の断面図である。

【図 6】

本発明の実施の形態に係る円筒型エネルギー蓄積デバイスの一部を切り欠いて示す斜視図である。

【符号の説明】

1, 1 1

エネルギー蓄積デバイス

2 a、2 b, 1 2 a, 1 2 b

集電体

3, 1 3

セパレータ

4、 5, 1 4, 1 5

電極

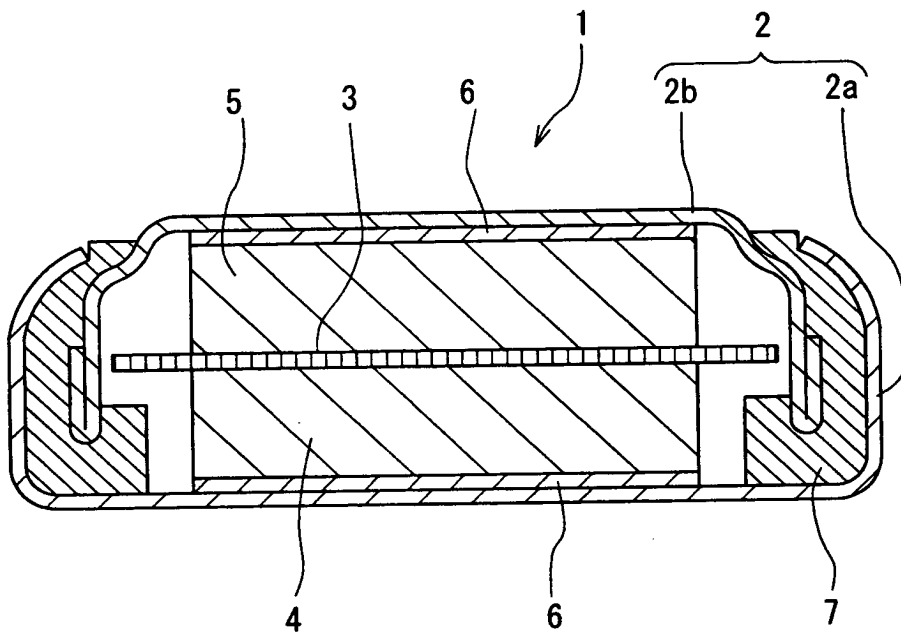
6, 1 9 a, 1 9 b

炭素系導電層

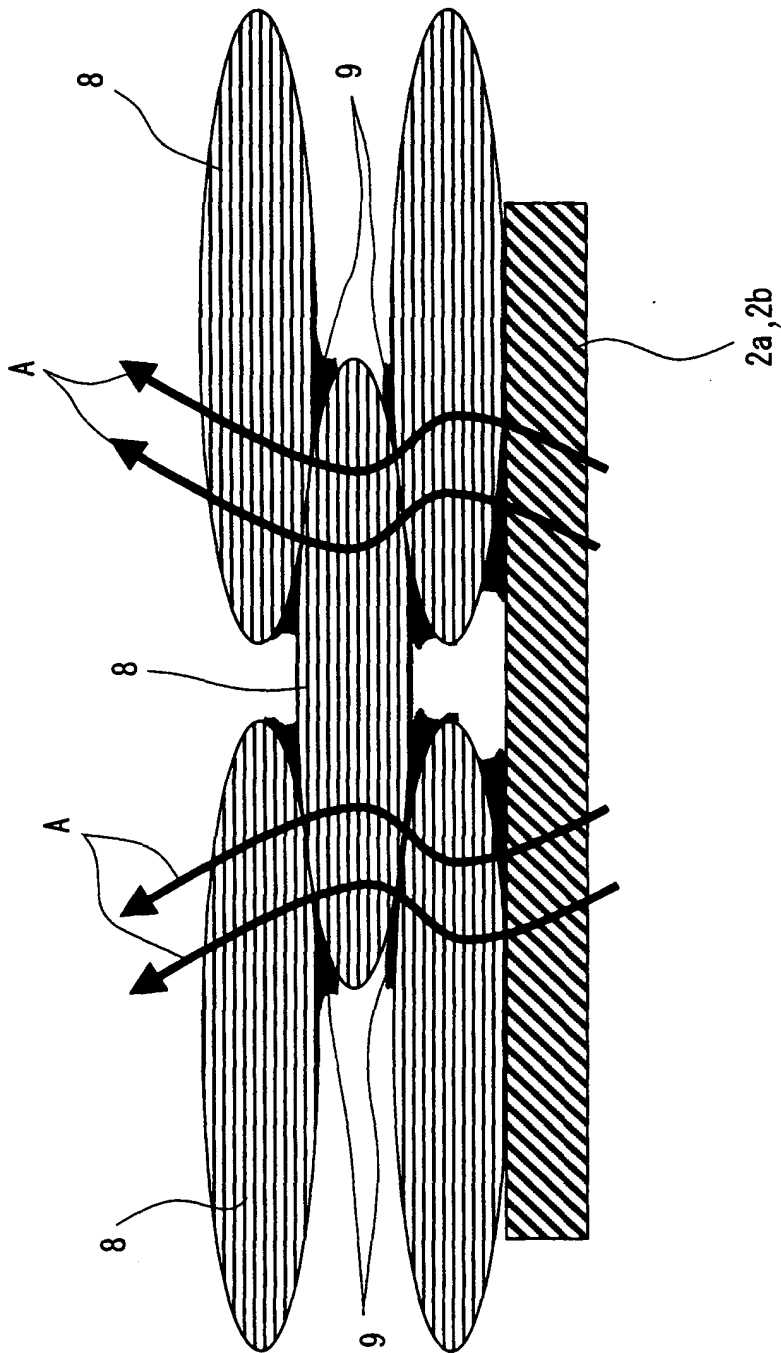
7 ガスケット

【書類名】 図面

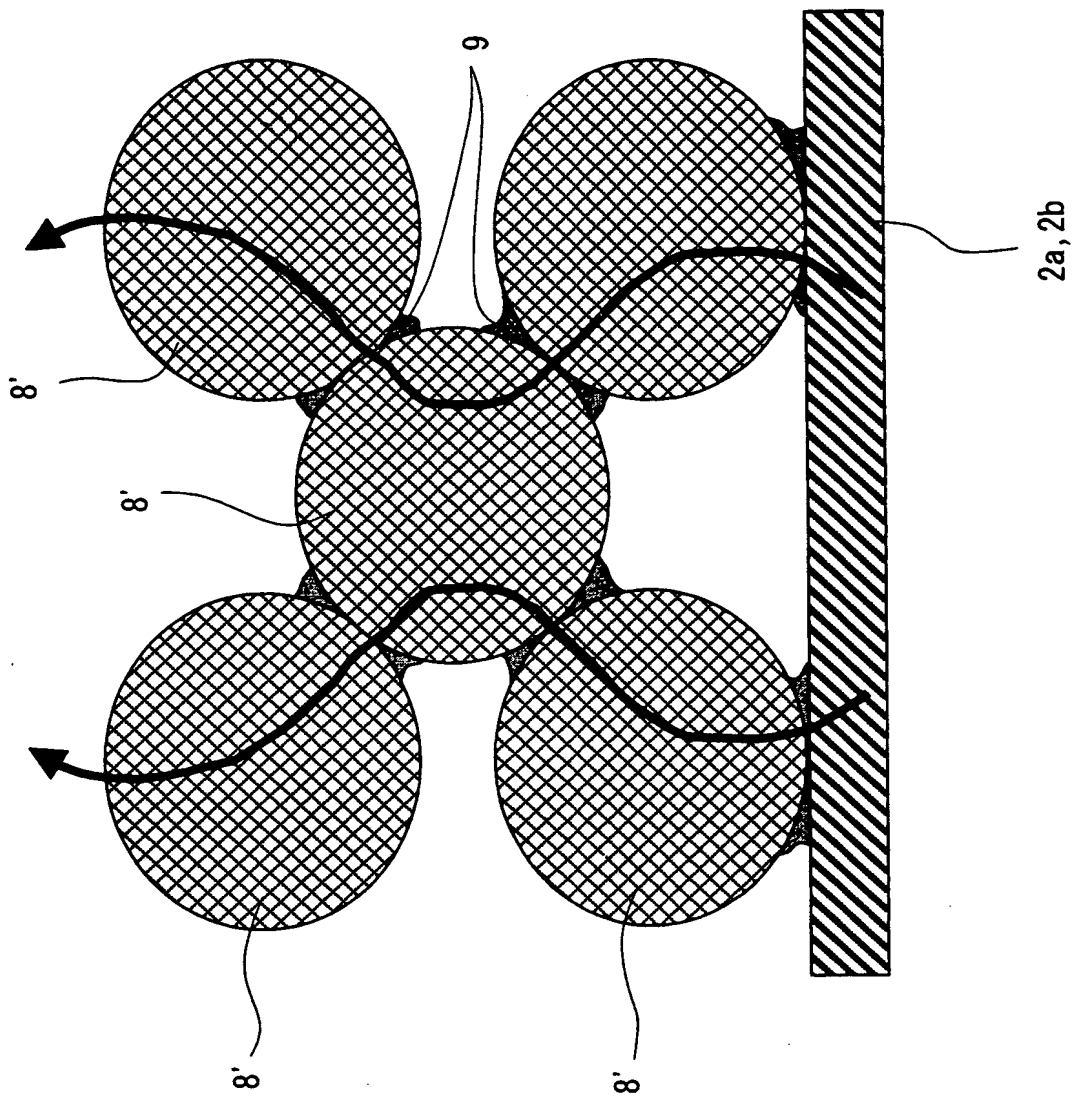
【図 1】



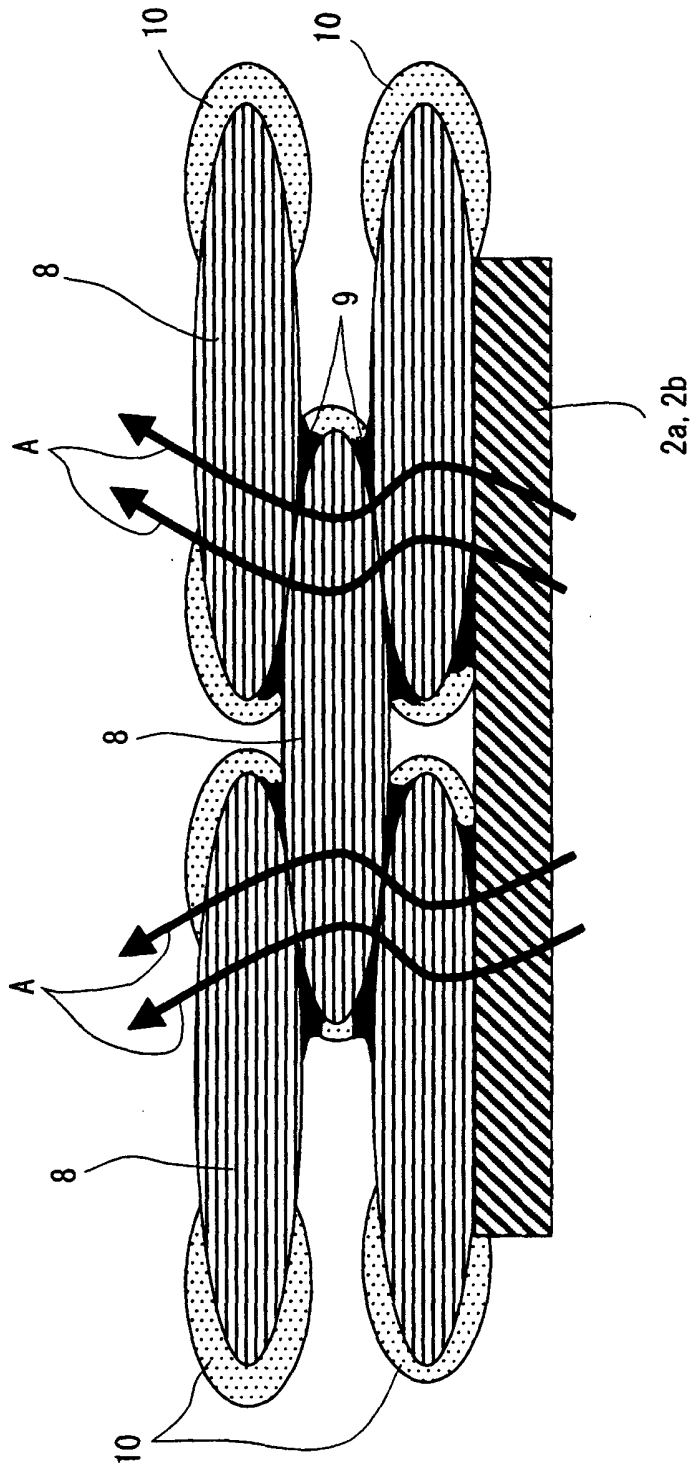
【図2】



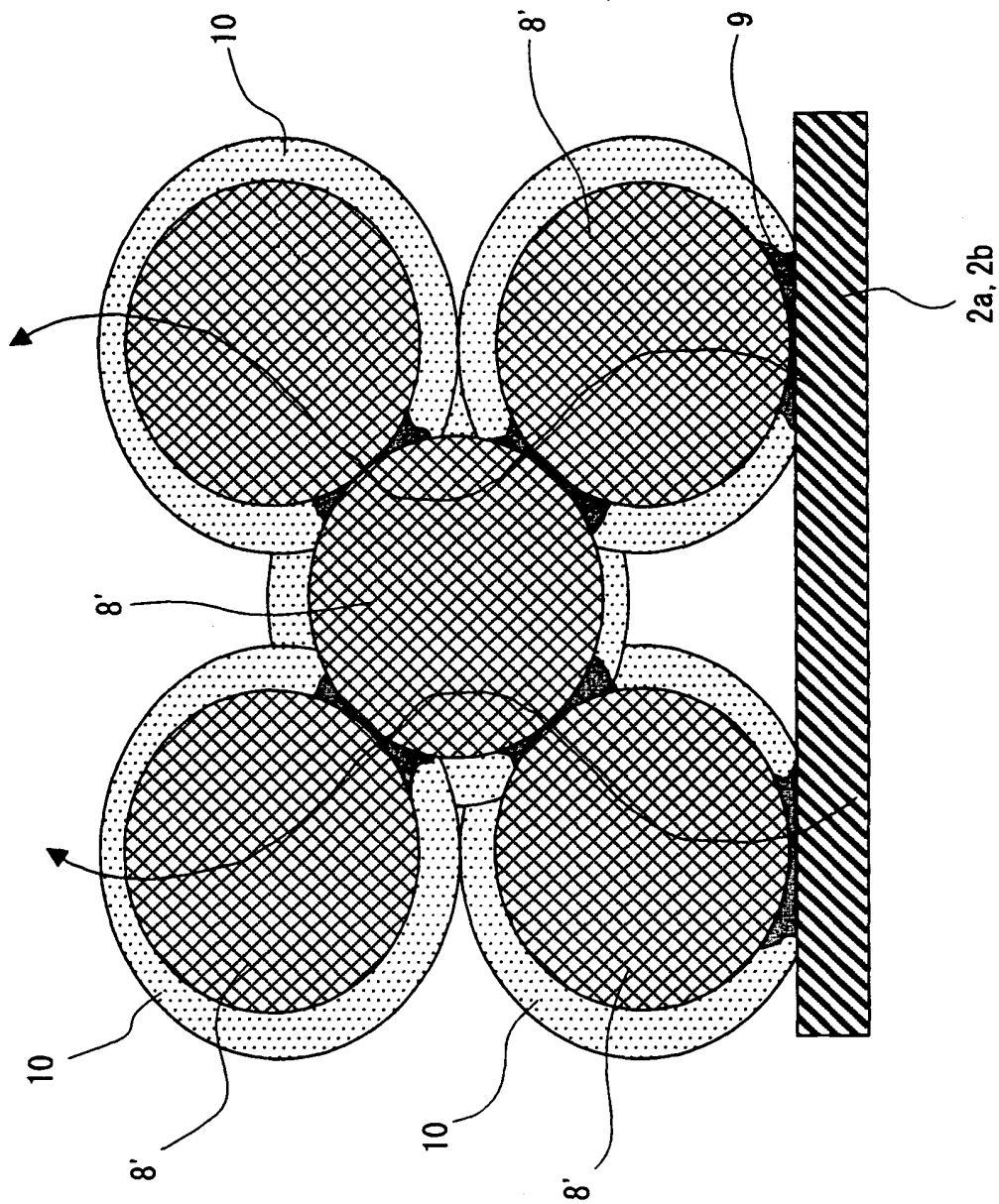
【図 3】



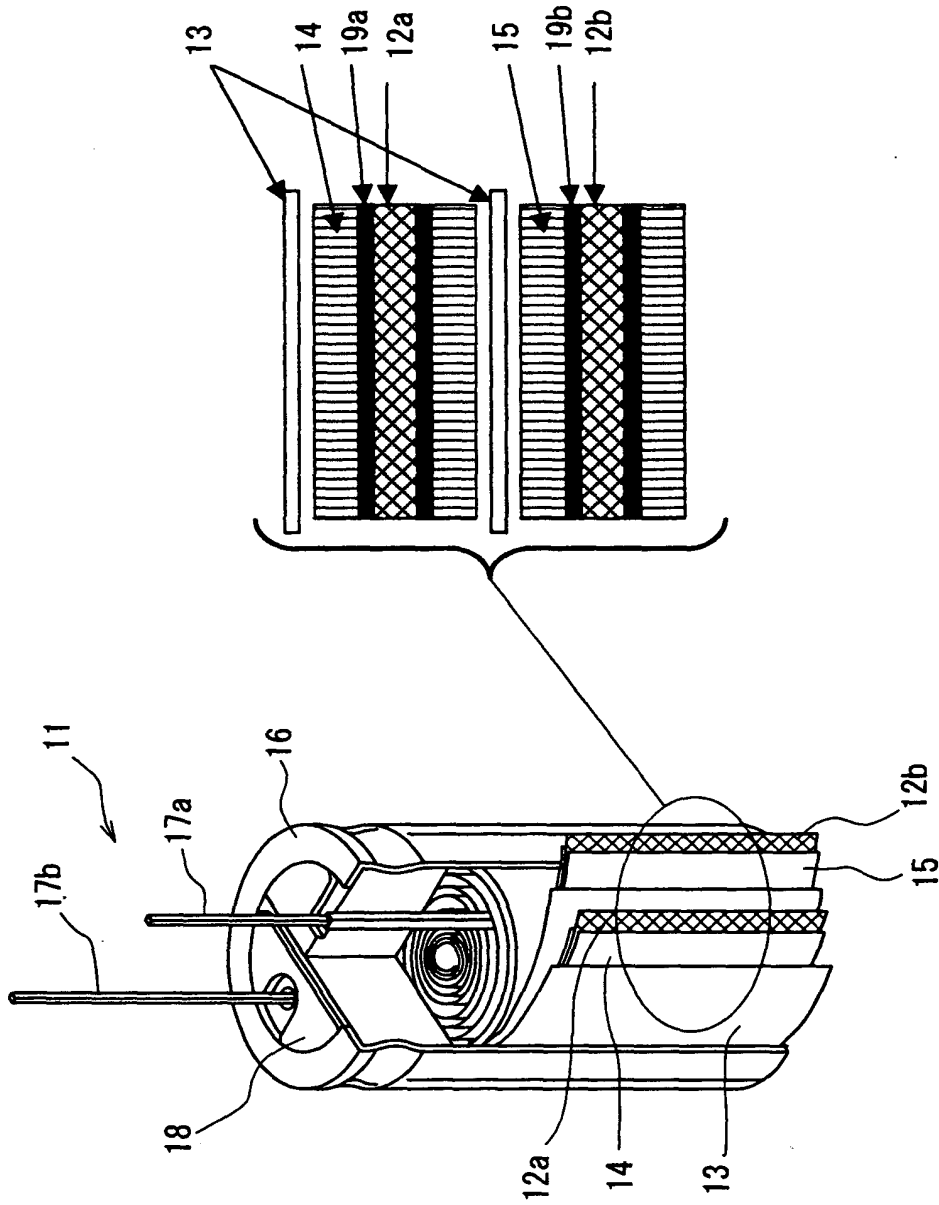
【図4】



【図 5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分極性電極と集電体とが電氣的に接続された炭素系導電層における内部抵抗の上昇を抑制したエネルギー蓄積デバイス及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 エネルギー蓄積デバイス 1 は、一対の電極 4, 5 と、前記一対の電極 4, 5 の間に介在されたセパレータ 3 と、電極 4, 5 それぞれに炭素系導電層 6 を介して電氣的に接続された集電体 2 a, 2 b と、電解液を備え、炭素系導電層 6 は、鱗状黒鉛を含むものであり、この鱗状黒鉛によって、従来の球状黒鉛に比べて接触面積を増大させている。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 1 9 4 5 5
受付番号	5 0 2 0 1 1 1 2 8 7 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 8 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 7月29日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名 松下電器産業株式会社